

JP-B-63-5023 (which corresponds to JP-A-60-112751 published on June 19, 1985)

Publication Date: February 1, 1988

Application No.: 58-219474

5 Application Date: November 24, 1983

Applicant: Nippon Shokubai Kagaku Kogyo, Co., Ltd.

1. Title of the Invention:

METHOD FOR PRODUCING TETRAFLUOROISOPHTHALONITRILE

10

2. Claims

1. A method for producing tetrafluoroisophthalonitrile which comprises reacting tetrachlorophthalonitriles comprising tetrachloroisophthalonitrile and/or
15 tetrachloroterephthalonitrile with a fluorinating agent in a benzonitrile medium at a temperature in the range of 190 - 400°C under spontaneous pressure.

2. The method of claim 1, wherein the fluorinating agent is at least one member selected from the group consisting
20 of alkali metal salts of fluoride and alkali earth metal salts of fluoride.

3. The method of claim 1 or 2, wherein the fluorinating agent is potassium fluoride.

4. A method for producing tetrafluoroisophthalonitrile which comprises reacting tetrachlorophthalonitriles comprising tetrachloroisophthalonitrile and/or
25 tetrachloroterephthalonitrile with a fluorinating agent in the presence of a phase-transfer catalyst in a benzonitrile medium at a temperature in the range of 190 - 400°C under
30 spontaneous pressure.

5. The method of claim 4, wherein the fluorinating agent

is at least one member selected from the group consisting of alkali metal salts of fluoride and alkali earth metal salts of fluoride.

6. The method of claim 4 or 5, wherein the fluorinating
5 agent is potassium fluoride.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-112751

(43)Date of publication of application : 19.06.1985

(51)Int.Cl.

C07C121/56
C07C120/00

(21)Application number : 58-219474

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO
LTD

(22)Date of filing : 24.11.1983

(72)Inventor : KAIEDA OSAMU
AWASHIMA MASARU
OKIDAKA ISAO
NAKAMURA TOMOAKI

(54) PRODUCTION OF TETRAFLUOROPHTHALONITRILE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled compound in high yield, by reacting a tetrachlorophthalonitrile with a fluorinating agent in benzonitrile within a specific temperature range under autogenous pressure conditions to exchange halogens.

CONSTITUTION: A tetrachlorophthalonitrile, e.g. tetrachloroisophthalonitrile, is reacted with a fluorinating agent, e.g. potassium fluoride, in benzonitrile medium within 190W400° C temperature range under autogenous pressure conditions to give the aimed tetrafluorophthalonitrile, e.g. tetrafluoroisophthalonitrile. The benzonitrile is thermally stable, and usable within the above-mentioned temperature range necessary for the halogen exchange. There is no side reaction between the raw materials or products. The formation of carbonized materials in a large amount can be prevented with easy temperature control. The amount of the tetrachlorophthalonitrile to be used is within about 5W50pts.wt. range based on 100pts.wt. solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-5023

⑬ Int. Cl.⁴
C 07 C 121/56
120/00識別記号 庁内整理番号
3 4 1 A-7451-4H

⑭ 公告 昭和63年(1988)2月1日

発明の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 テトラフルオロフタロニトリル類の製法

⑯ 特 願 昭58-219474

⑰ 公 開 昭60-112751

⑱ 出 願 昭58(1983)11月24日

⑲ 昭60(1985)6月19日

⑳ 発 明 者 海 江 田 修 大阪府三島郡島本町東大寺406番地59
㉑ 発 明 者 栗 嶋 優 大阪府吹田市清水1番40号
㉒ 発 明 者 沖 高 勲 大阪府大阪市東淀川区下新庄3丁目11番15号
㉓ 発 明 者 中 村 智 明 大阪府大阪市東成区深江南3丁目5番15号
㉔ 出 願 人 日本触媒化学工業株式 大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地
会社
㉕ 代 理 人 山 口 剛 男
審 査 官 守 屋 敏 道
㉖ 参 考 文 献 特開 昭60-94919 (JP, A) 特開 昭57-197226 (JP, A)
特開 昭51-39633 (JP, A) 特開 昭54-109932 (JP, A)
特公 昭40-4955 (JP, B1)

1

2

⑮ 特許請求の範囲

1 テトラクロロイソフタロニトリル及び／又は
テトラクロロテレフタロニトリルからなるテトラ
クロロフタロニトリル類をベンゾニトリル媒体中
で190~400℃の範囲の温度でフッ素化剤と自然発
生圧下に反応せしめることを特徴とするテトラフ
ルオロフタロニトリル類の製法。

2 フッ素化剤がアルカリ金属およびアルカリ土
類金属のフッ化物塩からなる群から選ばれた少な
くとも1種である特許請求の範囲1記載の方法。

3 フッ素化剤がフッ化カリウムである特許請求
の範囲1または2記載の方法。

4 テトラクロロイソフタロニトリル及び／又は
テトラクロロテレフタロニトリルからなるテトラ
クロロフタロニトリル類をベンゾニトリル媒体中
で相間移動触媒の存在下190~400℃の範囲の温度
でフッ素化剤と自然発生圧下に反応せしめること
を特徴とするテトラフルオロフタロニトリル類の
製法。

5 フッ素化剤がアルカリ金属およびアルカリ土
類金属のフッ化物塩からなる群から選ばれた少な
くとも1種である特許請求の範囲4記載の方法。

6 フッ素化剤がフッ化カリウムである特許請求
の範囲4または5記載の方法。

発明の詳細な説明

本発明は、テトラクロロイソフタロニトリル及
び／又はテトラクロロテレフタロニトリルからな
るテトラクロロフタロニトリル類（以下テトラク
ロロフタロニトリル類という）をベンゾニトリル
媒体中で190℃から400℃の温度範囲でフッ素化
剤、とくにフッ化カリウムと反応させるいわゆる
ハロゲン交換反応によるテトラフルオロイソフタ
ロニトリル及び／又はテトラフルオロテレフタロ
ニトリルからなるテトラフルオロフタロニトリル
類（以下テトラフルオロフタロニトリルという）
の製法に関する。

15 芳香族ハロゲン化合物にフッ化アルカリ等を作用
させてハロゲン原子をフッ素原子と交換させる、
いわゆるハロゲン交換反応は古くから知られてい
る。その際溶媒として一般的には、ジメチルスル
ホキシド (DMSO)、スルホラン (TMSO₂)、N
20 ージメチルホルムアミド (DMF)、N-メチルー
2-ピロリドン (NMP)、ジメチルスルホン
(DMSO₂) など非プロトン性極性溶媒が主に用

いられ、溶媒の沸点以下の温度でハロゲン交換反応を行っている〔例えば石川、有機合成化学協会誌 25、808、(1967)、M. Hudlicky, Chemistry of Organic Fluorine Compounds 112頁 (1976年) John Wiley & Sons出版等〕。場合によつては、反応速度を速める為にクラウン化合物の様な相間移動触媒を加えている例もある。しかしながら、上記の方法でハロゲン交換できる芳香族ハロゲン化物は、例えば石川ら、有機合成化学協会誌、第27巻第174頁 (1969年) に記載の 2, 6-ジクロロベンゾニトリルから 2, 6-ジフルオロベンゾニトリルを合成する例の様に通常ハロゲン置換基の少ない芳香族ハロゲン化物に限られ、それ以上のポリハロゲン化物では完全にハロゲン交換を行うのは困難なことが多く、たとえ完全にハロゲン交換できても収率が悪い。また上記の方法で芳香族ハロゲン化物をハロゲン交換する場合、電子吸引性基 (例えば-CN基、-NO₂基等) のオルソ・パラ位置はハロゲン交換できることが多いが、メタ位置は、まったくハロゲン交換することができない。

すなわち、上記方法では本発明の様にポリハロゲン化物であり、両方のシアノ基のメタの位置にハロゲン置換基のあるテトラクロロイソフタロニトリルからテトラフルオロイソフタロニトリルを製造するには適していない。事実従来の文献中にはテトラクロロイソフタロニトリルからテトラフルオロイソフタロニトリルをハロゲン交換により合成する方法は皆無である。ただし、テトラクロロイソフタロニトリルをハロゲン交換する例は、石川ら、工業化学雑誌、第73巻第447頁 (1970年) に記載されているが、DMF溶媒中でフッ素化剤としてフッ化カリウムを使用してハロゲン交換させても、5-クロロ-2, 4, 6-トリフルオロイソフタロニトリルが生成するのみで、完全に置換したテトラフルオロイソフタロニトリルは、まったくえていない。また一般的な溶媒を使つてポリハロゲン化物であるテトラクロロテレフタロニトリルをハロゲン交換してテトラフルオロテレフタロニトリルを製造する方法は、フランス特許 1397521号 (1965年) および特開昭51-6940号に提案されているが、いずれも満足できるテトラフルオロテレフタロニトリルの収率がえられていない。また、上記の方法で一般的に用いられている

溶媒は収率を向上させる為に温度を高くしたり、長時間使用すると、溶媒の分解反応あるいは溶媒と原料あるいは生成物間に副反応が生じ結局収率を向上できない。また溶媒の回収、再使用等において工業的に使用するのが容易でない等の欠点を有している。これらの溶媒が高温度で使用できない欠点を回避する為に無溶媒でオートクレーブを使用して200~500℃の高温度で反応を行う方法も一般的であり、無溶媒でオートクレーブを使つて300℃の温度でテトラクロロテレフタロニトリルからテトラフルオロテレフタロニトリルをハロゲン交換する例も、例えば、上田ら、Bull. Chem. Soc. Japan第40巻第688頁に記載されている。しかしながら溶媒を使わない為、発熱反応による温度制御が難しく、また反応終了後容器に多量の炭化物が固着したりして工業的实施は困難な方法といえる。

本発明者らは、テトラフルオロフタロニトリル類を製造するに際し、上記の一般的方法では合成が困難でたとえ合成できても欠点が多く工業的实施は不可能と考え、可能な方法を鋭意検討した結果、ベンゾニトリルを溶媒に用いて自然発生圧下、テトラクロロイソフタロニトリル及び/又はテトラクロロテレフタロニトリルからなるテトラクロロフタロニトリル類を190~400℃の温度範囲で、フッ素化剤、とくにフッ化カリウムと反応させてハロゲン交換することによつてテトラフルオロフタロニトリル類を容易に収率よく製造できることを見出し本発明を完成させた。

本発明を以下更に詳細に説明する。

本発明における溶媒ベンゾニトリルは、熱的に安定な為、テトラクロロフタロニトリル類をハロゲン交換してテトラフルオロフタロニトリル類にするのに必要な温度と考えられる190~400℃の温度範囲でも使用でき、また他の溶媒にみられる様な溶媒と原料あるいは生成物間との副反応がない利点がある。またこの溶媒を使用することによつて無溶媒での製法と異なり、温度制御が容易で多量の炭化物が生成するのを防止できる利点があり、工業的实施に際し高収率で目的物がえられる有利性を持つ。

ハロゲン交換反応に使用されるフッ素化剤は一般にはフッ化セシウム、フッ化カリウム、フッ化ナトリウムなどのフッ化アルカリやフッ化バリウ

ム、フッ化カルシウムなどアルカリ土類金属のフッ化物塩を用いる例が多い。また場合によつては、フッ化アンチモン等の遷移金属のフッ化物も用いられる。本発明においても一般に用いられているフッ素化剤ならばあらゆるものが使用できる。この中でも取り扱いが容易で実用上商業的に容易に入手できるフッ化カリウムが特に好ましい。

フッ素化剤は、原料のテトラクロロフタロニトリル類中のフッ素原子に置換されるクロル原子に対し少なくとも当量以上必要であり、フッ化カリウムの場合テトラクロロフタロニトリル類1モルに対し4モル倍以上存在すれば良い。特にテトラクロロフタロニトリル類に対しフッ化カリウム4～8モルの範囲が適当である。

本発明の反応温度は190～400℃の範囲が好ましい。特にテトラフルオロイソフタロニトリルを製造する場合は、250～350℃、テトラフルオロテレフタロニトリルを製造する場合は、210～330℃の温度範囲が好ましい。

低温度で反応させた場合塩素がフッ素に完全に置換されていない化合物が生成し易くなり、高温度では炭化物が生成し、いずれもテトラフルオロフタロニトリル類の収率が低下する。

本発明では自然発生圧力下で反応させる為に210℃から350℃の温度範囲で約2 kg/cm²～12 kg/cm²ゲージ圧を示すが、窒素の様な不活性ガスで更に加圧しても良い。

反応時間は、反応温度によつて異なるが、約2時間から48時間の範囲が適当である。

原料のテトラクロロフタロニトリル類は、溶媒100重量部に対して約5部から50部の範囲で反応系に加えられるとよい。

一般にハロゲン交換反応は、できるだけ無水条件下で行うのが反応速度を高めまた副反応をさける為好ましいと云われている。

一般に使用されるDMSO, TMSO₂, DMF, NMP, DMSO₂などの非プロトン性極性溶媒は吸湿性が高く、かなりの水分が含有されている。その為反応に先だつてベンゼン、トルエンなどを加えて水分を共沸混合物としてあらかじめ蒸留除去する必要がある。本発明においては、ベンゾニトリルは吸湿性がない為その操作を原則的には必要としない。しかしながら、フッ素化剤として使

用するフッ化カリウムなどは吸湿性が高い為場合によつてはベンゼン、トルエンなどを加えて水分をあらかじめ共沸混合物として蒸留除去するのが良い。

本発明では、反応系に相間移動触媒を存在させても良い。即ち、相間移動触媒を存在させると反応速度が速くなり、反応時間を短縮できる利点があるからである。

相間移動触媒としては、ジベンゾー18-クラウン-6-エーテル等のクラウン化合物、分子量300～600のポリエチレングリコール等が使用できる。

添加量としてはテトラクロロフタロニトリル類に対して0.01モル～0.25モルが適当である。

本発明の溶媒であるベンゾニトリルは、蒸留によつて生成物と容易に分離でき、次の反応に溶媒として再使用できる。

以下本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

500ccのステンレス容器のオートクレーブにベンゾニトリル200 g、テトラクロロイソフタロニトリル80.0 g (0.301モル)、超微粒子の乾燥フッ化カリウム83.9 g (1.445モル)を仕込み、反応容器内の空気を窒素ガスで置換した後、320℃で18時間加熱攪拌した。反応終了後、室温まで冷却し懸濁している塩化カリウム及び未反応のフッ化カリウムを濾過で除去した。母液のベンゾニトリル溶液を充填剤; SE521 m、カラム槽温度60℃のガスクロマトグラフで内部標準法を用いて分析したところ仕込みのテトラクロロイソフタロニトリルに対してテトラフルオロイソフタロニトリル90.5モル%がえられた。この分析チャートにおいては未置換のイソフタロニトリルのピークなどの他の成分のピークはほとんど認められなかつた。なお、この生成物ピークは質量分析スペクトル(70ev; m/e = 200, 131, 100, 31)によりテトラフルオロイソフタロニトリルであることを確認した。上述の母液から溶媒ベンゾニトリルを減圧蒸留で留去することによつて、テトラフルオロイソフタロニトリルの結晶52.5 g (M.P.; 73～76℃)を回収できた。この結晶の元素分析値は炭素48.0%、フッ素38.3%、窒素13.7% (理論値炭素

7

48%、フッ素38%、窒素14%)であつた。

実施例 2

ジベンゾ-18-クラウン-6-エーテル5.8g (0.016モル) をベンゾニトリルに溶解させた以外は実施例 1 と同じ様に500ccのオートクレーブに仕込んで、280°Cで10時間加熱攪拌した。反応終了後実施例 1 と同様にしてえた母液をガスクロマトグラフで分析したところ、仕込みのテトラクロロイソフタロニトリルに対してテトラフルオロイソフタロニトリル70.2モル%、5-クロロ-2, 4, 6-トリフルオロイソフタロニトリル18.7%モル%がえられた。

実施例 3

テトラクロロイソフタロニトリルの代りに、テトラクロロテレフタロニトリルを原料にした以外は、実施例 1 と同じ様に500ccのオートクレーブに仕込んで、270°Cで12時間加熱攪拌した。反応終了後実施例 1 と同様にしてえた母液をガスクロマトグラフで分析したところ仕込みのテトラクロロテレフタロニトリルに対してテトラフルオロテレフタロニトリル92.2モル%がえられた。この母液からベンゾニトリルを減圧蒸留で留去することによつてテトラフルオロテレフタロニトリルの結

8

晶 (M.P.; 195~197°C) がえられた。

比較例 1

500ccのガラス製フラスコにテトラメチレンスルホン300g、テトラクロロイソフタロニトリル 80.0g および超微粒子の乾燥フッ化カリウム83.9g を仕込み、常圧下250°Cで15時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液にはタール性のものが多量に生成していた。次いで、実施例 1 と同様にして母液を分析したところ、仕込みのテトラクロロイソフタロニトリルに対してテトラフルオロイソフタロニトリル62.6モル%が生成していた。

比較例 2

実施例 3 においてベンゾニトリルのかわりにジメチルホルムアミド200g を溶媒とした以外は同様にオートクレーブに仕込んで180°Cで1時間加熱攪拌を行なつた。反応初期圧 $3 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ であつたが、反応終了後の内圧は $6 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ に増加していた。反応終了後、反応液にはタール性のものが多量に生成しており、実施例 1 と同様にして分析したところ、仕込みのテトラクロロテレフタロニトリルに対してテトラフルオロテレフタロニトリル49.4モル%がえられた。